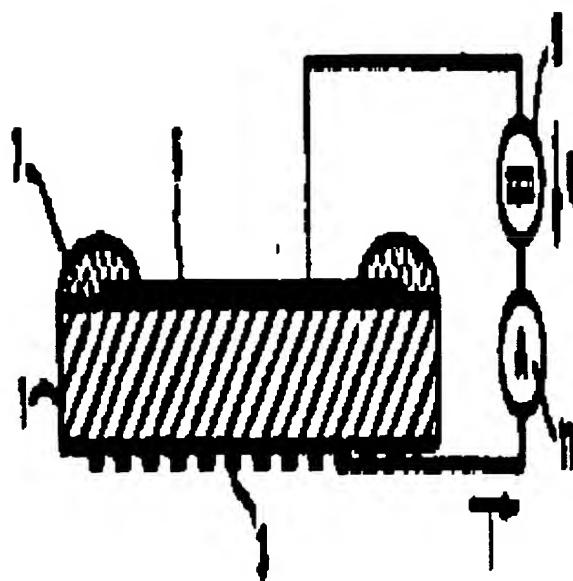


AN: PAT 1991-095031  
TI: Solid electrolyte gas-sensor without ionic transfer uses minority carrier transport to make it free of surface polarisation and able to operate at low temperature  
PN: DE3931235-A  
PD: 28.03.1991  
AB: The gas sensor, used to measure the gas partial pressure, consists of a solid electrolyte (1) with ions as majority charge carriers to which 2 electrodes have been attached. The feature is that inert electrode (5) is hermetic and in addition its edges have been sealed against the electrolyte surface to avoid a stationary movement of the ionic majority carriers. Electrode (3) is porous and allows the gas to come into contact with the electrolyte. The polarity and height of the DC bias is chosen to avoid a stationary ion-current in the electrolyte. Also claimed is a sensor in which a hermetically sealing covering is formed over one electrode (5). The electrolyte is pref. a flat plate of layer and the electrodes are pref. on opposite sides of this layer. The electrolyte is pref. a material which contains mobile ions of the gas to be measured, i.e. cubic or tetragonal ZrO<sub>2</sub> or CeO<sub>2</sub> with the hermetic electrode (5) biased negatively for oxygen pressure sensing.; The cell formed shows a DC current which is carried only by the minority carriers, which means there is not transfer of ions from the gas to the electrolyte in the stationary condition. This avoids the occurrence of polarisation effects.  
PA: (PLAC ) MAX PLANCK GES FOERDERUNG WISSENSCHAFTEN;  
IN: LIAW B Y; WEPPNER W;  
FA: DE3931235-A 28.03.1991; JP03170858-A 24.07.1991;  
CO: DE; JP;  
IC: G01N-027/41;  
MC: E31-D02; E31-F05; J04-C04; L03-B01A4; S03-E03C; S03-E12;  
DC: E36; J04; L03; S03;  
FN: 1991095031.gif  
PR: DE3931235 19.09.1989;  
FP: 28.03.1991  
UP: 24.07.1991

## Best Available Copy



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

(11) DE 39 31 235 A1

(51) Int. Cl. 5:

G 01 N 27/416

G 01 N 27/30

(21) Aktenzeichen: P 39 31 235.6  
(22) Anmeldetag: 19. 9. 89  
(23) Offenlegungstag: 28. 3. 91

(71) Anmelder:

Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der  
Wissenschaften eV, 3400 Göttingen, DE

(74) Vertreter:

Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys.  
Dr.; Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Huber, B.,  
Dipl.-Chem.; Liska, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Prechtel,  
J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000  
München

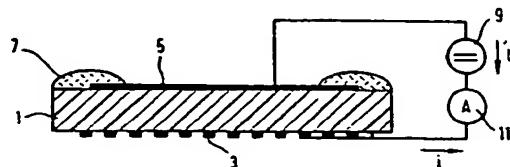
(72) Erfinder:

Liaw, Bor Yann, Dr.; Weppner, Werner, Dr., 7000  
Stuttgart, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Sensor zum Messen des Partialdrucks eines Gases

Der Sensor zum Messen des Partialdrucks eines Gases umfaßt ein Ionen als Majoritätsladungsträger leitendes Festelektrolytsegment (1), dessen Elektrolystrecke zwischen zwei mit einer Gleichspannungsquelle (9) verbundenen Elektroden (3, 5) angeordnet ist. Eine erste, reversible Elektrode (3) ist gasdurchlässig und ermöglicht ein reversibles Gleichgewicht zwischen dem Gas und dem Festelektrolytsegment (1). Die zweite Elektrode (5) blockiert den Ionentransport in dem Festelektrolytsegment (1). Die Elektrolytstrecke des Festelektrolytsegments (1) ist hierzu auf der Seite der zweiten Elektrode (5) gegenüber dem zu messenden Gas vollständig abgedichtet an die Gleichspannungsquelle (9) angeschlossen. Für die Partialdruckbestimmung wird ausschließlich der durch die Minoritätsladungsträger bestimmte Strom gemessen. Der Sensor zeigt damit keine Polarisationsphänomene und ist von einfacher Konstruktion und hat geringen Energiebedarf. Insbesondere benötigt er keine definierte Diffusionsbarriere und keine Referenzelektrode zur Festlegung einer potentiometrisch zu messenden Potentialdifferenz.



DE 39 31 235 A1

DE 39 31 235 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Sensor zum Messen des Partialdrucks eines Gases, mit einem Ionen als Majoritätsladungsträger leitenden Festelektrolytelement, dessen Elektrolytstrecke zwischen zwei mit einer Gleichspannungsquelle verbundenen Elektroden angeordnet ist, von denen eine erste Elektrode gasdurchlässig ist und ein reversibles Ionengleichgewicht zwischen dem Gas und dem Festelektrolytelement ermöglicht.

Herkömmliche Festelektrolyt-Gaspartialdrucksensoren beruhen auf dem Prinzip galvanischer Konzentrationszellen und werden entweder potentiometrisch oder amperometrisch betrieben. Im potentiometrischen Betrieb wird das chemische Potential der elektroaktiven Komponente, bezogen auf ein Referenzpotential einer Referenzelektrode als Potentialdifferenz gemessen, wobei die Potentialdifferenz bei stöchiometrischem Gleichgewicht entsprechend der Nernst'schen Gleichung ein Maß für den zu messenden Partialdruck des Gases ist. Im amperometrischen Betrieb (Grenzstromsensoren) wird an die Elektrolytstrecke eine elektrostatische Potentialdifferenz angelegt, wobei der sich ergebende Strom bei Begrenzung des Gaszutritts zu einer der Elektroden mittels einer Diffusionsbarriere und einer hinreichend hohen Potentialdifferenz entsprechend dem ersten Fick'schen Gesetz wiederum ein Maß für den zu messenden Gaspartialdruck ist.

Die an den Elektroden herkömmlicher Gaspartialdrucksensoren der vorstehenden Art sich einstellenden Potentiale und Ströme werden in erster Linie durch die Ionenleitfähigkeit, d.h. die Leitfähigkeit der Majoritätsladungsträger, bestimmt. Die Leitfähigkeit der elektronischen Minoritätsladungsträger ist bei den herkömmlichen Partialdrucksensoren bezogen auf die Ionenleitfähigkeit vernachlässigbar. Die herkömmlichen Partialdrucksensoren setzen voraus, daß die Gasatome an den Phasengrenzen zwischen Elektrolyt und Gas ungehindert übertreten können und sich insbesondere ein Gleichgewichtszustand, wie er durch das Nernst'sche Gesetz beschrieben wird, einstellen kann. Für eine ausreichend hohe Ionenleitfähigkeit und eine hohe Austauschrate zwischen dem Elektrolyt und dem Gas ist bei herkömmlichen Partialdrucksensoren eine vergleichsweise hohe Temperatur erforderlich. Insbesondere kann es an den Phasengrenzen zu einer Vielzahl Polarisationsphänomene kommen, die den Gleichgewichtszustand und damit das Meßergebnis nachteilig beeinflussen.

Es ist Aufgabe der Erfindung, einen mit einfachen Mitteln aufbaubaren Sensor zum Messen des Partialdrucks eines Gases zu schaffen, der im wesentlichen keine durch Polarisationseffekte hervorgerufene Meßfehler hat. Der Sensor soll insbesondere ohne die bei Grenzstromsensoren erforderliche Diffusionsbarriere und ohne die bei potentiometrischen Sensoren erforderliche Referenzelektrode auskommen.

Der erfundungsgemäße Sensor umfaßt analog zu herkömmlichen Sensoren ein in erster Linie ionenleitendes Festelektrolytelement, dessen Elektrolytstrecke zwischen zwei mit einer Gleichspannungsquelle verbundenen Elektroden angeordnet ist. Während die erste Elektrode gasdurchlässig ist und ein reversibles Ionengleichgewicht zwischen dem Gas und dem Festelektrolytelement ermöglicht, ist eine stationäre Bewegung der Majoritätsladungsträger-Ionen auf der Seite der zweiten Elektrode erfundungsgemäß unterbunden. Dies kann vorzugsweise dadurch erreicht werden, daß die Elektro-

lytstrecke des Festelektrolytelements auf der Seite der zweiten Elektrode gegenüber dem zu messenden Gas vollständig abgedichtet. Zusätzlich oder alternativ kann die Polarität oder/und die Höhe der Gleichspannung so gewählt werden, daß kein stationärer Ionenstrom in dem Festelektrolyt zusteht kommt.

An der zweiten Elektrode wird durch die angelegte Spannung eine Aktivität der elektroaktiven (wandlungsfähigen) Komponente entsprechend dem 10 Nernst'schen Gesetz erzeugt. Die angelegte Spannung wird auf einen Wert beschränkt, der keine Abgabe einer der Komponenten des Festelektrolyten auf der Seite der zweiten Elektrode insbesondere durch einen hohen Überdruck ermöglicht. Ebenfalls soll die Spannung unterhalb des elektrochemischen Zersetzungswertes oder des Wertes der Bildung neuer Phasen liegen. Auf der Seite der zweiten Elektrode kann das Elektrolytmaterial vollständig abgedichtet sein, um einen Gasaustausch zu verhindern. Auf diese Weise kommt kein stationärer Ionenstrom zusteht. Der Wirkungsmechanismus des 15 erfundungsgemäßen Sensors basiert entgegen herkömmlichen Sensoren nicht auf der Ionenleitfähigkeit, sondern auf der Leitfähigkeit der elektronischen Minoritätsladungsträger, d.h. der Elektronen oder Löcher in dem hauptsächlich ionenleitenden Elektrolytmaterial.

Der Festelektrolyt steht auf der Seite der ersten, d.h. reversiblen Elektrode in Kontakt mit dem zu messenden Gas, so daß sich an der Phasengrenze ein Gleichgewichtszustand einstellen kann. Die zweite Elektrode 20 hingegen blockiert jeglichen Ionentransport, nachdem das Festelektrolytelement auf dieser Seite seiner Elektrolytstrecke für das zu messende Gas und andere Komponenten des Festelektrolyten elektrisch blockiert und/oder vollständig abgedichtet ist. Die an die beiden Elektroden angeschlossene Gleichspannungsquelle sorgt 25 durch geeignete Polarität dafür, daß unter stationären Bedingungen kein Ionenstrom fließen kann, nachdem die damit blockierende Elektrode keine Ionen nachliefern oder abführen kann.

Je nach Polarität der Gleichspannungsquelle wird 30 durch die angelegte Gleichspannung die Aktivität der Majoritätsladungsträger auf der Seite der zweiten Elektrode niedriger oder höher als auf der Seite der reversiblen ersten Elektrode. Ist die zweite Elektrode gleichsinnig zur Polarität der Majoritätsladungsträger gepolt, so ist die Aktivität der Majoritätsladungsträger auf der 35 Seite der zweiten Elektrode niedriger als auf der Seite der ersten Elektrode. Die angelegte Gleichspannung hält diese Differenz aufrecht. Da keine Majoritätsladungsträger auf der Seite der zweiten Elektrode nachgeliefert werden können, wird der Strom im stationären Zustand allein durch Minoritätsladungsträger getragen. Alternativ kann aber die zweite Elektrode auch gegenständig zur Polarität der Majoritätsladungsträger gepolt 40 sein. In diesem Fall erhöht sich die Aktivität der Majoritätsladungsträger auf der Seite der zweiten Elektrode. Die Abdichtung der zweiten Elektrode verhindert das Entweichen der Majoritätsladungsträger-Komponente.

Die Polarität und/oder die Höhe der an die Elektroden angelegten Gleichspannung muß so festgelegt sein, daß keine elektrochemische Zersetzung des Festelektrolyten auf der Seite der zweiten Elektrode vorliegt. Die angelegte Gleichspannung legt in erster Linie, entsprechend dem Nernst'schen Gesetz die Aktivität der elektroaktiven Komponente, d.h. der wanderungsfähigen Majoritätsladungsträger auf der Seite der zweiten Elektrode gegenüber der Gasseite fest. Die um eventuelle Polarisationsanteile durch den Elektronenfluß kor-

rigierte Gleichspannung darf nicht größer sein, als es einer Zersetzung des Festelektrolyten, der Bildung neuer Phasen, und der Abgabe oder Aufnahme von (gasförmigen) Komponenten auf der Seite der zweiten Elektrode entspricht. Durch die Bildung neuer Phasen würde eine Quelle oder Senke für die elektroaktive Komponente entstehen und es käme zu einem unerwünschten Ionenfluß. Die Bildung neuer Phasen kann sowohl bei sehr niedriger Aktivität der elektroaktiven Komponente als auch bei höherer Aktivität erfolgen. Grundsätzlich darf es jedoch nicht zu einer kontinuierlichen elektrochemischen Bildung neuer Phasen und der Aufnahme oder Abgabe eines Gases, z.B. durch eine undichte Abdeckung, auf der Seite der zweiten Elektrode kommen. Die Zersetzungsspannungen ergeben sich aus den Gibbs'schen Bildungsenergien der Phasen.

Der im stationären Zustand fließende Strom des erfundungsgemäßen Sensors wird ausschließlich durch die elektronischen Minoritätsladungsträger, d.h. die Elektronen und Löcher, bestimmt. Dieser Strom hängt ebenfalls vom Partialdruck des mit dem Festelektrolyt an der reversiblen Elektrode im Gleichgewicht stehenden Gases ab. Der Zusammenhang zwischen dem Strom und dem Partialdruck hängt seinerseits wieder von der Art der beweglichen Ionen und der elektronischen Ladungsträger ab. Die Ionenleitfähigkeit beruht zumeist auf einer hohen Zahl von Ionenstörstellen im Partialgitter der beweglichen Ionen und ist deshalb normalerweise im wesentlichen unabhängig von der Aktivität des Gases, d.h. dessen Partialdruck. Im Gegensatz dazu hängt die Leitfähigkeit der elektronischen Minoritätsladungsträger stark von der Aktivität, d.h. dem Partialdruck des Gases, ab.

Die elektronischen Minoritätsladungsträger, d.h. die Elektronen bzw. Löcher, bewegen sich bei hoher Konzentration der Ionenstörstellen ausschließlich aufgrund des Einflusses ihres Konzentrationsgradienten. Interne elektrische Felder sind nicht wirksam, da sie aufgrund der Bewegung der ionischen Majoritätsladungsträger augenblicklich abgebaut werden. Die Situation ist mit den Verhältnissen in einem Metall vergleichbar, in welchem die hochbeweglichen Elektronen ebenfalls die Ausbildung innerer elektrischer Felder verhindern. Der elektronische Strom in dem Festelektrolyt folgt damit dem ersten Fick'schen Gesetz. Der Strom-Spannungs-Zusammenhang unterscheidet sich damit grundsätzlich vom Ohm'schen Gesetz.

Wird ein positive Ionen leitender Festelektrolyt benutzt, und an die blockierende Elektrode eine positive Polarität ausgelegt, so bewirkt dies eine Verarmung an positiven Ionen auf dieser Seite der Elektrolytstrecke. Der dadurch hervorgerufene Mangel positiver Ladungsträger wird durch eine erhöhte Anzahl positiver elektronischer oder eine verringerte Anzahl an negativen freien Elektronen ausgeglichen. Handelt es sich um einen in erster Linie elektronisch n-leitenden Festelektrolyt (im Gegensatz zu einem p-Typ löcherleitenden Elektrolyten), so nimmt die Elektronenkonzentration mit wachsender Spannung ab. Sobald die Elektronenkonzentration, bezogen auf die reversible Elektrode vernachlässigbar ist, erreicht der Diffusionsfluß und damit der Ionenstrom einen stationären Wert. Der Strom wird damit unabhängig von der an die Elektroden angelegten Spannung. Handelt es sich bei den elektronischen Minoritätsladungsträgern des Elektrolyts in erster Linie um Löcher, so nimmt die Löcherkonzentration mit wachsender Spannung zu. Aufgrund des durch das Nernst'sche Gesetz gegebenen logarithmischen Zusam-

menhangs zwischen der Konzentration und der anliegenden Spannung, nimmt die Steigung des elektronischen Konzentrationsgradienten und damit die Stromstärke mit wachsender Spannung exponentiell zu. Im Einzelfall kann sich darmit ergeben, daß bei niedriger Spannung die Elektronen an der blockierenden Elektrode überwiegen und die Löcher bei höheren Spannungen. Dies führt zu einem spannungsunabhängigen Plateau des Stroms, das in einen exponentiellen Anstieg des Stroms bei Übergang zu höheren Spannungen übergeht.

Handelt es sich bei dem Festelektrolytelement um einen hauptsächlich negative Ionen leitenden Ionenleiter, und ist die blockierende Elektrode negativ, so erzeugt die abnehmende Anzahl negativer Ionen auf dieser Seite der Elektrolytstrecke eine Zunahme der Elektronen und/oder eine Abnahme der Löcher. Handelt es sich bei dem elektrischen Strom in erster Linie um einen Löcherstrom, so durchläuft der Strom mit wachsender Spannung ein Plateau. Sind freie bzw. Überschußelektronen vorherrschend, so ergibt sich mit wachsender Spannung eine exponentielle Zunahme des Stroms. Auch hier kann ein Übergang von der Plateaucharakteristik zu einer exponentiellen Zunahme des Stroms beobachtet werden, wenn ein Leitfähigkeitsübergang vom p-Typ zum n-Typ auftritt.

Das Festelektrolytelement hat bevorzugt Schicht- oder Plattenform und trägt die Elektroden auf sich gegenüberliegenden Flachseiten. Bei der blockierenden, zweiten Elektrode handelt es sich zweckmäßigerweise um eine gasundurchlässige, inerte Metallelektrode, die das Festelektrolytelement flächig abdeckt und gegebenenfalls in ihrem Randbereich, in dem an dem Dreiphasenkontakt Gas mit der Atmosphäre ausgetauscht werden könnte, zusätzlich durch Dichtmaterial, wie z.B. Glas oder Epoxidharz, gegen das Festelektrolytelement abgedichtet ist. Die blockierende Elektrode kann aber auch zusätzlich von einer gasdichten Abdeckung flächig hermetisch abgedichtet sein. Bei der Abdeckung kann es sich um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  bzw. Glas handeln. Bevorzugt besteht die Abdeckung aus dem gleichen Material, aus dem das Festelektrolytelement gefertigt ist, um unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten und damit Rißbildungen und Lecks der Abdichtung zu verhindern.

Auf der Basis der Erfindung lassen sich für unterschiedliche Gase selektive Gaspartialdrucksensoren aufbauen. Ebenso kann von unterschiedlichen Leitungsmechanismen der Festelektrolyten Gebrauch gemacht werden.

In einer ersten Variante besteht das Festelektrolytelement aus einem Elektrolytmaterial, welches bewegliche Ionen des zu messenden Gases als Majoritätsladungsträger enthält. Einen Sauerstoff-Partialdruck-Sensor dieser Art erhält man bei Verwendung eines aus  $\text{ZrO}_2$  bestehenden Festelektrolytelelements.  $\text{ZrO}_2$  wird bevorzugt in seiner tetragonalen Modifikation verwendet, da es sich hierbei um einen raschen Sauerstoffionen-Leiter handelt, der auch bei sehr niedrigen Temperaturen, bis hin zu Zimmertemperatur, ein Gleichgewicht ermöglicht. Geeignet sind jedoch auch Festelektrolytelemente auf der Basis von kubischem  $\text{ZrO}_2$  oder auf der Basis von  $\text{CeO}_2$ . Die zweite Elektrode hat zweckmäßigerweise negative Polarität, bezogen auf die reversible erste Elektrode, so daß die an die Elektroden angelegte Gleichspannung eine Verarmung des Festelektrolyten an Sauerstoffionen auf der Seite der zweiten Elektrode bewirkt. Bei positiver Polarität der zweiten Elektrode muß die Höhe der Gleichspannung so

bemessen sein, daß der sich an der zweiten Elektrode ergebende Sauerstoffdruck nicht zur Abgabe von Sauerstoff an dieser Stelle führt. Dies kann entweder durch die gasdichte Abdeckung der zweiten Elektrode oder durch Verwendung des Sensors für die Messung eines Gases mit dem gegenüber höherem Sauerstoffpartialdruck erreicht werden.

Bei einer zweiten Variante wird ein Elektrolytmaterial benutzt, in welchem das zu messende Gas oder dessen Ionen nicht beweglich sind. Bei einem Sensor dieser Art stellt das Gas gemäß der Gibbs-Duhem Gleichgewichtsbeziehung, die für das Elektrolytmaterial Gültigkeit hat, die Aktivität der elektroaktiven Komponente des Elektrolytmaterials ein. Durch die an die Elektroden angelegte Spannung entsteht ein Aktivitätsgradient über den Elektrolyten hinweg, der von einem Gradienten der Konzentration der Elektronen und Löcher kompensiert wird. Ein Beispiel eines Sensors dieses Typs bildet ein SO<sub>2</sub>-Partialdrucksensor auf der Basis von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zweiphasen-Elektrolytmaterial. Bei einem solchen Sensor kann die zweite Elektrode gegenüber der reversiblen ersten Elektrode positiv sein, mit der Folge, daß sich auf der Seite der zweiten Elektrode eine niedrigere Silberaktivität und eine höhere SO<sub>2</sub>-Aktivität auf der Seite der zweiten Elektrode jeweils gegenüber der reversiblen ersten Elektrode aufgrund der Gibbs-Duhem-Beziehung ergibt. Bei negativer Polung der zweiten Elektrode stellt sich eine niedrigere SO<sub>2</sub>-Aktivität auf der Seite der zweiten Elektrode gegenüber der ersten Elektrode ein.

Eine dritte Variante macht von einem Elektrolyten Gebrauch, in welchem das zu messende Gas bzw. dessen Ionen nicht enthalten sind, der aber zumindest im Bereich der ersten Elektrode, d.h. an der Grenzfläche zwischen Gas und Festelektrolytmaterial, eine Hilfsphasenkomponente enthält. Ein Beispiel hierfür ist ein Sensor zur Cl<sub>2</sub>-Partialdruckmessung mit einem Festelektrolytmaterial auf der Basis von Ag-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Elektrolytmaterial und AgCl als Hilfsphasenkomponente. Das zu messende Gas, hier Cl<sub>2</sub> stellt über die Hilfsphasenkomponente die Aktivität der ionenleitenden Elektrolytmaterial beweglichen Komponente ein, obwohl es darin nicht vorliegt. Durch die an die Elektroden angelegte Spannung entsteht wiederum ein Aktivitätsgradient innerhalb des Festelektrolyten, der durch einen Gradienten der Konzentration der Elektronen und Löcher kompensiert wird. Das Verhältnis der Konzentrationen an den beiden Elektroden wird entsprechend der Nernst'schen Gleichung durch die angelegte Spannung vorgegeben. Durch die Vorgabe der Konzentration auf der Gasseite, d.h. der Seite der ersten Elektrode, ergibt sich ein definierter Zustand der Konzentration der elektronischen Minoritätsladungsträger. Es kommt zu einem definierten elektronischen Fluß, der ein Maß für den Partialdruck des zu messenden Gases ist.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer Zeichnung näher erläutert. Hierbei zeigt:

Fig. 1 eine schematische Schnittansicht durch ein Ausführungsbeispiel eines erfundungsgemäßen Sensors zum Messen des Partialdrucks eines Gases;

Fig. 2 eine schematische Schnittansicht durch eine Variante des Sensors;

Fig. 3 ein Diagramm, welches für einen Sauerstoff-Partialdrucksensor die Abhängigkeit des Elektrodenstroms  $i$  von der Elektrodenspannung  $U$  für mehrere Werte des Sauerstoffpartialdrucks  $pO_2$  zeigt und

Fig. 4 ein Diagramm, welches die Abhängigkeit des Elektrodenstroms  $i$  vom Sauerstoffpartialdruck  $pO_2$  für

mehrere Werte der Elektrodenspannung  $U$  zeigt.

Fig. 1 zeigt einen Partialdrucksensor mit einem schicht- bzw. plattenförmigen Festelektrolytmaterial 1, welches aus einem Ionen als Majoritätsladungsträger leitenden Festelektrolytmaterial besteht. Das Festelektrolytmaterial 1 trägt auf seiner einen Flachseite eine gasdurchlässige Elektrode 3, die ein Phasengleichgewicht zwischen dem zu messenden Gas und den die Majoritätsladungsträger bildenden Ionen des Festelektrolytmaterials 1 ermöglicht. Bei den die Majoritätsladungsträger bildenden Ionen kann es sich um Ionen des gasförmigen Elements, aber auch um Ionen eines anderen chemischen Elements handeln, wie nachfolgend noch näher erläutert wird. Die Elektrode 3 ermöglicht einen reversiblen Gleichgewichtszustand. Die der reversiblen Elektrode 3 gegenüberliegende Flachseite des Festelektrolytmaterials 1 ist von einer für das Gas undurchlässigen, inerten Metallelektrode 5 gasdicht abgedeckt. Eine Dichtungsschicht 7, beispielsweise aus Glas oder Epoxidharz, dichtet die Randbereiche der Elektrode 5 gasdicht zum Festelektrolytmaterial 1 hin ab, um einen Ein- oder Ausbau des Gases an dieser Dreiphasengrenze Festelektrolyt-Elektrode-Gas zu verhindern. Die Elektrode 5 blockiert vollständig den Zutritt des zu messenden Gases zum Festelektrolytmaterial 1 auf dieser Seite der zwischen den Elektroden 3, 5 sich befindenden Elektrolytstrecke.

Die Elektroden 3, 5 sind mit einer Gleichspannungsquelle 9 verbunden. Bei gleicher Polarität der blockierenden Elektrode 5 wie die der Ionenmajoritätsladungsträger des Festelektrolytmaterials 1 verarmt das Festelektrolytmaterial 1 aufgrund der Spannung  $U$  im Bereich der blockierenden Elektrode 5, während sich im Bereich der reversiblen Elektrode 3 direkt oder indirekt ein Gleichgewicht zwischen den Majoritätsladungsträgern und dem zu messenden Gas einstellt. Bei umgekehrter Polarität der Spannung reichert sich die elektroaktive Komponente im Festelektrolytmaterial 1 im Bereich der blockierenden Elektrode 5 an. Im stationären Zustand hängt der Strom  $i$  ausschließlich von der Leitfähigkeit der Minoritätsladungsträger des Festelektrolytmaterials 1 ab und ist ein Maß für den Partialdruck des zu messenden Gases. Je nach Leitfähigkeitswert des Festelektrolyts handelt es sich bei den Minoritätsladungsträgern um Elektronen oder Löcher. Der Strom  $i$  wird mittels einer Strommeßeinrichtung 11 gemessen.

Fig. 2 zeigt eine Variante des Partialdrucksensors. Gleichwirkende Komponenten sind mit den Bezugszahlen der Fig. 1 bezeichnet und zur Unterscheidung mit dem Buchstaben a versehen. Zur Erläuterung der Funktion und Wirkungsweise wird auf die Beschreibung der Fig. 1 Bezug genommen.

Im Unterschied zum Sensor der Fig. 1 ist die blockierende Elektrode 5a auf der dem Festelektrolytmaterial 1a abgewandten Seite durch eine zusätzliche gasdichte Abdeckung 13 abgedeckt. Die Abdeckung 13 ist wiederum durch eine Dichtung 7a, z.B. aus Glas oder Epoxidharz, zum Festelektrolytmaterial 1a hin gasdicht abgedichtet. Die blockierende Elektrode 5a kann damit gegebenenfalls auch porös sein. Die Abdeckung 13 kann aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> bzw. Glas bestehen. Zweckmäßigerverweise besteht die Abdeckung 13 aus dem Material des Festelektrolytmaterials 1a, um unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten und damit zu Dichtungsfehlern führende Wärmespannungen zu verhindern.

Im folgenden werden Varianten von Partialdrucksensoren für unterschiedliche Gase erläutert, wobei der

Einfachheit halber auf das Ausführungsbeispiel der Fig. 1 Bezug genommen wird. Die Materialien und Wirkungsmechanismen der Sensoren lassen sich aber auch ohne weiteres auf das Ausführungsbeispiel 2 oder weitere, nicht näher erläuterte Varianten übertragen.

Für die Messung des Sauerstoffpartialdrucks besteht das Festkörperelement 1 aus tetragonalem  $ZrO_2$ , wie es in der deutschen Patentschrift 35 43 818 erläutert ist. Es hat sich herausgestellt, daß tetragonales  $ZrO_2$  ein schneller Sauerstoffionenleiter ist, der auch bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ausreichend hohe Ionenströme ermöglicht. Die Elektroden 3, 5 bestehen aus Platin, wobei die Elektrode 3 porös ist. Die Elektrode 5 ist durch eine Platinschicht gebildet oder kann entsprechend der Variante der Fig. 2 aus porösem Platin bestehen, wenn sie durch eine zusätzliche Abdeckung hermetisch abgedichtet ist. Die zusätzliche Abdeckung besteht zweckmäßigerweise ebenfalls aus tetragonalem  $ZrO_2$ . Die Elektroden 3, 5 sind über Platindrähte, die ansonsten gegenüber dem Festelektrolytelement 1 isoliert geführt sind, mit der Gleichspannungsquelle 9 verbunden, wobei die blockierende Elektrode 5 zur Erzeugung eines niedrigen Sauerstoffpartialdrucks an dieser Seite negativ und die reversible Elektrode 3 positiv gepolt ist.

Fig. 3 zeigt den sich ergebenden Zusammenhang zwischen dem Elektrodenstrom  $i$  und der Elektrodenspannung  $U$ . Der Stromverlauf zeigt im Bereich von etwa 0,8 bis 1,4 Volt ein von der Spannung  $U$  unabhängiges Plateau, an das sich bei Spannungen von etwa 2 bis 2,4 Volt ein exponentieller Stromverlauf anschließt. Beide Spannungsbereiche können für die Messung des Sauerstoffpartialdrucks ausgenutzt werden.

Der Strom  $i$  beruht aufgrund der Blockierung der Sauerstoffionen an der Elektrode 5 im stationären Zustand ausschließlich auf der Leitfähigkeit elektronischer Minoritätsladungsträger. Im stationären Zustand findet damit kein Ionenübergang vom Sauerstoffgas zum Festelektrolytelement 1 statt, womit keine Polarisationseffekte auftreten können. An den Phasengrenzen werden lediglich Elektronen ausgetauscht, was praktisch ohne kinetische Hemmung möglich ist. Das Gleichgewicht kann bei sehr niedrigen Temperaturen, insbesondere auch bei Zimmertemperatur, erreicht werden. Da der Strom  $i$  ausschließlich durch elektronische Minoritätsladungsträger bestimmt ist, ist er verglichen mit dem Ionenstrom amperometrischer Sensoren, wie z.B. Grenzstromsensoren, sehr klein, was für viele Anwendungsfälle von Vorteil ist, da eine geringe Leistung zum Betrieb des Sensors benötigt wird. Ein weiterer Vorteil des vorstehend erläuterten Sauerstoffpartialdrucksensors ist seine sehr einfache Konstruktion, da er anders als herkömmliche Grenzstromsensoren keine Diffusionsbarriere und auch kein kapillares Loch in der Abdeckung benötigt. Verglichen mit potentiometrischen Partialdrucksensoren hat der Sensor den Vorteil, daß er keine Referenzelektrode benötigt.

Bei dem vorstehend erläuterten Sauerstoffpartialdrucksensor leitet das Festelektrolytelement 1 die Ionen des zu messenden Gases, d.h. Sauerstoffionen. In den nachfolgend erläuterten Varianten steht das zu messende Gas über andere Komponenten des Festelektrolyten oder eine zusätzliche Substanz im Gleichgewicht mit der im Elektrolyten beweglichen Ionensorte.

Als Beispiel für die Bestimmung des Partialdrucks einer Komponente, die im Festelektrolyten nicht überführt wird, wird die Messung des  $SO_2$ -Partialdrucks beschrieben. Dazu wird ein Festelektrolytelement 1 auf

der Basis von  $Ag_2SO_4$  verwendet (W. L. Worrell, Q. G. Liu, J. Electroanal. Chem. 168 (1984), 355-362). Das Festelektrolytelement 1 besteht aus einem  $Li_2SO_4$ - $Ag_2SO_4$ -Zweiphasen-Elektrolytmaterial, in welchem sich ein durch den  $SO_2$ -Partialdruck bestimmtes  $SO_2$ - $SO_3$ -Gleichgewicht einstellt und die Silberaktivität in dem Elektrolytmaterial, bezogen auf eine Referenzelektrode in Form von in das Elektrolytmaterial eingebetteten Silberpartikeln, festlegt. Die Elektroden 3, 5 bestehen aus inertem Material, beispielsweise Gold oder Platin und sind mit der Spannungsquelle 9 verbunden. Bei negativer Polarität der reversiblen Elektrode 3 führt dies an der positiven, blockierenden Elektrode 5 zu einer erhöhten  $SO_2$ -Aktivität. Der sich ergebende elektronische Strom  $i$  hängt vom Gleichgewichtszustand zwischen dem  $SO_2$ -Gas und dem Elektrolyt an der reversiblen Elektrode 3 ab und ist ein Maß für den  $SO_2$ -Partialdruck.

Als Beispiel für die Bestimmung des Partialdrucks eines Gases, das im Elektrolyten überhaupt nicht vorliegt, wird die Bestimmung des  $Cl_2$ -Partialdrucks beschrieben. Dazu wird ein Festelektrolytelement 1 auf der Basis von  $Ag-\beta''-Al_2O_3$  und  $AgCl$  als gassensitive Schicht benutzt. Das Grundprinzip eines auf der Grundlage eines solchen Zweiphasen-Elektrolytmaterials aufgebauten Sensors ist in dem deutschen Patent 29 26 172 bzw. dem US-Patent 43 52 086 beschrieben. Die  $AgCl$ -Komponente kann als Schicht im Bereich der den Gaszutritt ermöglichen reversiblen Elektrode 3 auf das  $Ag-\beta''-Al_2O_3$ -Elektrolytelement 1 aufgetragen sein und Bestandteil der reversiblen Elektrode 3 sein oder aber  $AgCl$  kann bei der Herstellung des beispielsweise gesinterten Festelektrolytelements dem  $Ag-\beta''-Al_2O_3$  zugesmischt werden. Die Elektrode 5 und der poröse, kontaktierende Teil der Elektrode 3 bestehen aus inertem Metall, z.B. Platin. Bei positiver Polarität der Elektrode 5 und negativer Polarität der Elektrode 3 wird auf der Seite der blockierenden Elektrode eine gegenüber der reversiblen Elektrode erniedrigte Silberaktivität vorgegeben. Die fehlenden Silberionen werden durch den Einbau von Löchern oder den Ausbau von Elektronen elektrisch kompensiert. Es entsteht ein Konzentrationsgefälle im Festelektrolyten, das durch das Gleichgewicht des Gases über die gassensitive Schicht mit dem Silber des Festelektrolyten und durch die angelegte Spannung bestimmt wird.

Bei einem Sensor der vorstehenden Art bezieht die  $AgCl$ -Komponente die Chloraktivität auf die Silberaktivität, die ihrerseits im Gleichgewicht mit  $Ag-\beta''-Al_2O_3$  des Festelektrolytelements steht. Das Chlorgas steht mit anderen Worten an der reversiblen Elektrode 3 im Gleichgewicht mit  $AgCl$ , welches seinerseits in dem Elektrolyt die Silberaktivität festlegt. Zusätzlich wird hierdurch das chemische Potential bzw. die Konzentration der Elektronen festgelegt. Je nach Leitfähigkeitsart wird aufgrund der negativen Spannung der Referenzelektrode 3 bzw. der positiven Spannung der blockierenden Elektrode 5 die elektronische Konzentration an der Referenzelektrode 3 gemindert und/oder die Löcherkonzentration an der blockierenden Elektrode 5 erhöht. Die Folge ist eine Diffusion von Elektronen und/oder Löchern, wobei der sich einstellende Konzentrationsgradient durch den Partialdruck des  $Cl_2$ -Gases an der reversiblen Elektrode 3 und die an die Elektroden 3, 5 angelegte Spannung bestimmt ist. Der bei einer gegebenen Spannung sich einstellende Strom ist ein Maß für den  $Cl_2$ -Partialdruck. Anders als bei herkömmlichen potentiometrischen Gasdrucksensoren ist keine Referenz-

elektrode für die Festlegung der zu messenden Potenti-differenz erforderlich. Im Gegensatz zu amperometrischen Partialdrucksensoren mit gassensitiven Schichten wird das gassensitive Material der reversiblen Elektrode weder zersetzt noch im Betrieb des Sensors formiert. Da im stationären Zustand kein Ionentransport stattfindet, ergeben sich keine Polarisationsfehler und geringer Energiebedarf des Sensors.

## Patentansprüche 10

1. Sensor zum Messen des Partialdrucks eines Gases, mit einem Ionen als Majoritätsladungsträger leitenden Festelektrolytelement (1), dessen Elektrolytstrecke zwischen zwei mit einer Gleichspannungsquelle (9) verbundenen Elektroden (3, 5) angeordnet ist, von denen eine erste Elektrode (3) gasdurchlässig ist und ein reversibles Ionengleichgewicht zwischen dem Gas und dem Festelektrolytelement (1) ermöglicht, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Seite der zweiten Elektrode (5) eine stationäre Bewegung der Majoritätsladungsträger-Ionen unterbunden ist. 15
2. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polarität und/oder die Höhe der Gleichspannung so gewählt ist, daß kein stationärer Ionenstrom in dem Festelektrolytelement (1) zu- stande kommt. 25
3. Sensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytstrecke des Festelektrolytelements (1) auf der Seite der zweiten Elektrode (5) vollständig abgedichtet ist. 30
4. Sensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Elektrode (5) als gasundurchlässige, inerte Metallelektrode ausgebildet ist, und das Festelektrolytelement (1) zugleich flächig abdichtet. 35
5. Sensor nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Elektrode (5a) von einer zusätzlichen, gasdichten Abdeckung (13) abgedeckt ist. 40
6. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Festelektrolytelement (1) Schicht- oder Plattenform hat und die Elektroden (3, 5) auf sich gegenüberliegenden Flachseiten trägt. 45
7. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Festelektrolytelement (1) aus einem Elektrolytmaterial besteht, welches bewegliche Ionen des zu messenden Gases als Majoritätsladungsträger enthält. 50
8. Sensor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Festelektrolytelement (1) zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks ZrO<sub>2</sub>, insbesondere kubisches oder tetragonales ZrO<sub>2</sub> oder CeO<sub>2</sub> als Elektrolytmaterial enthält und die zweite Elektrode (5) insbesondere an den negativen Pol der Gleichspannungsquelle (9) angeschlossen ist. 55
9. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Festelektrolytelement (1) aus einem Elektrolytmaterial, insbesondere einem Mehrphasen-Elektrolytmaterial besteht, welches nicht bewegliche Ionen des zu messenden Gases neben wenigstens einer die Majoritätsladungsträger bildenden elektroaktiven Komponente enthält. 60
10. Sensor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Festelektrolytelement (1) zur Messung 65

des SO<sub>2</sub>-Partialdrucks Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Elektrolytmateri-al enthält und die zweite Elektrode (5) insbesondere an den positiven Pol der Gleichspannungsquelle (9) angeschlossen ist.

11. Sensor nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Festelektrolytelement (1) Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zweiphasen-Elektrolytmaterial enthält.
12. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Festelektrolytelement (1) aus einem das zu messende Gas oder dessen Ionen nicht enthaltenden, ionenleitenden Elektrolytmaterial besteht, welches zummindest angrenzend an die erste Elektrode (3) eine Hilfsphasenkomponente enthält, über die das zu messende Gas die Aktivität der im Elektrolytmaterial beweglichen Majoritätsladungsträger einstellt.
13. Sensor nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Festelektrolytelement (1) zur Messung des Cl<sub>2</sub>-Partialdrucks Ag-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Elektrolytmaterial enthält, daß die erste Elektrode (3) oder/und das Elektrolytmaterial des Festelektrolytelements (1) AgCl als Hilfsphasenkomponente enthält und daß die zweite Elektrode (5) insbesondere an den positiven Pol der Gleichspannungsquelle (9) angeschlossen ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

**— Leerseite —**

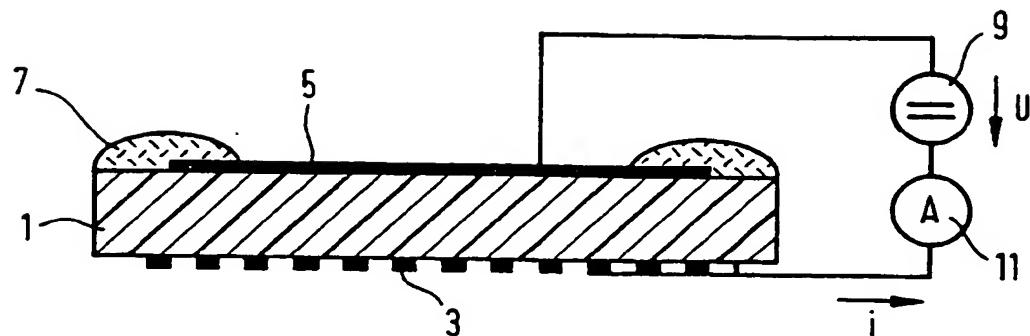


FIG. 1

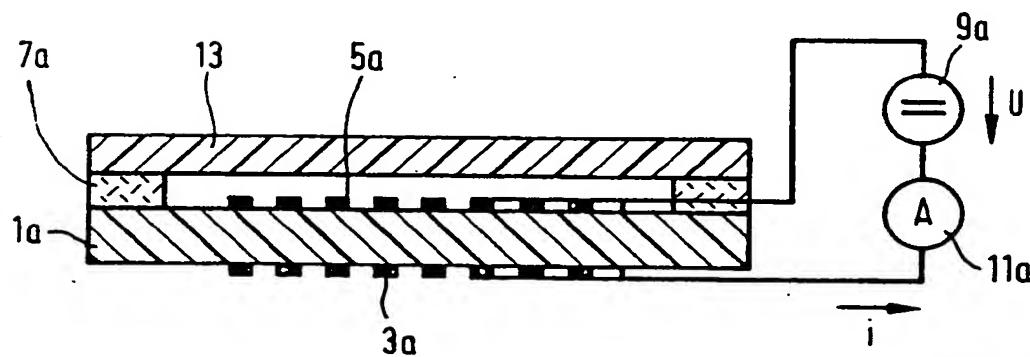


FIG. 2

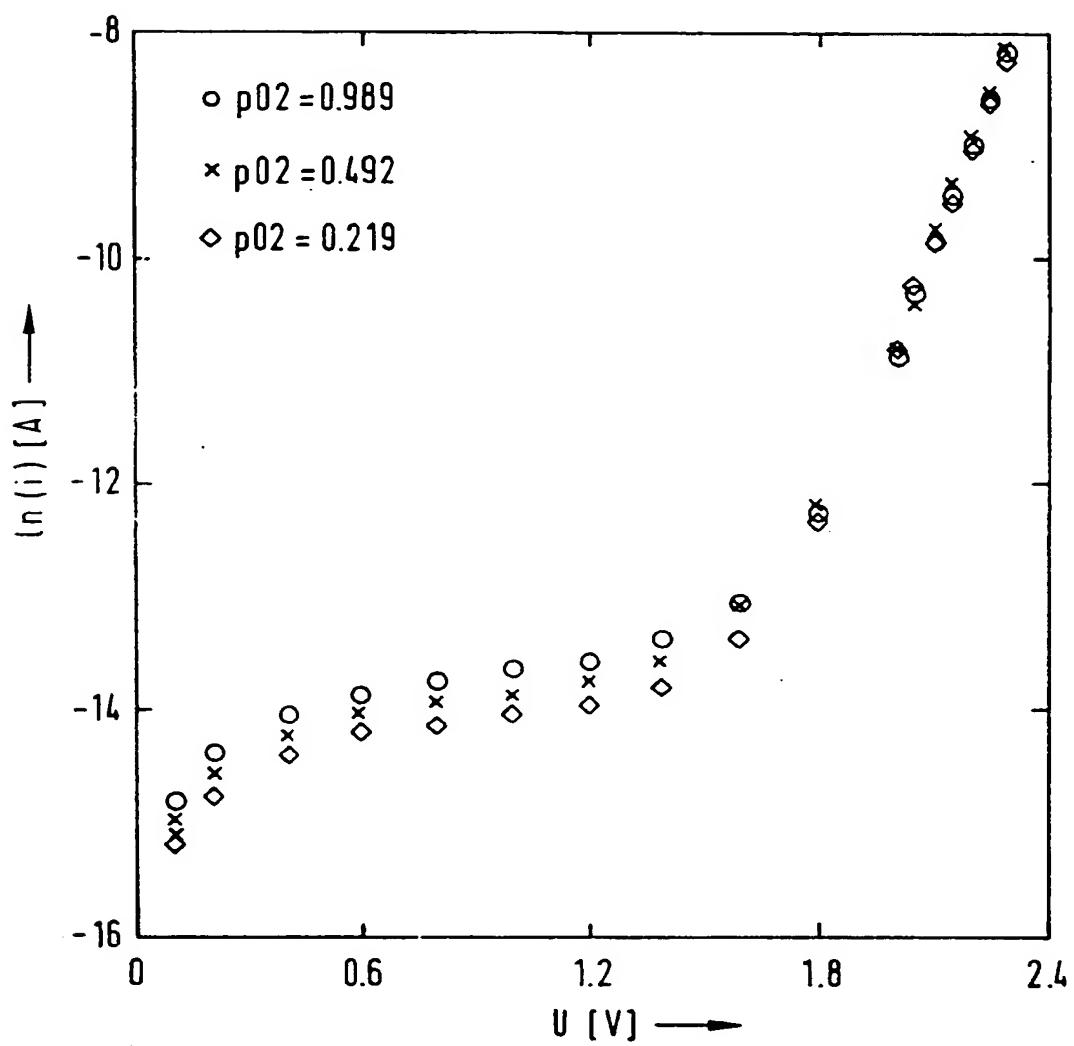


FIG. 3

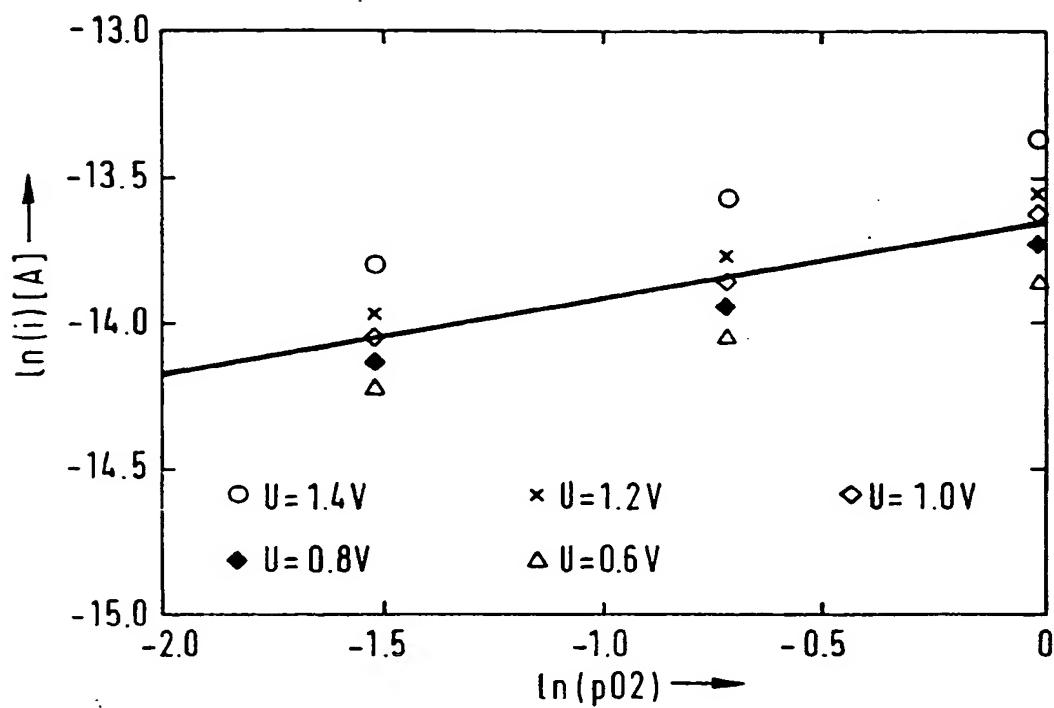


FIG. 4